

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А.М.МАГЕРРАМОВ, Е.Г.ГАДЖИЕВА, Э.М.ГАМИДОВ, М.А.НУРИЕВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, Ф. Агаева, 9*

Приведены результаты сравнительных исследований по влиянию структурных неоднородностей на диэлектрические свойства наполненных полимеров для тонких ($h < 10 \text{ мкм}$) и толстых ($h < 100 \text{ мкм}$) образцов. Установлено, что структурные формирования, образовавшиеся в приграничной области введенного в полимер наполнителя, существенно влияют на диэлектрические свойства композита. Показано, что поверхностные нарушения тонких пленок, образованные агрегацией сегнеточастиц, с увеличением объемного содержания наполнителя приводят к появлению низкотемпературных пиков в температурной зависимости диэлектрических параметров. Для толстых пленок объемные неоднородности являются определяющими при определении дозовой зависимости диэлектрических параметров.

ВВЕДЕНИЕ

Электроактивные полимерные пленки и композиты на их основе, а также полимерные композиты с люминофорными добавками широко применяются в качестве дозиметров, датчиков во многих отраслях промышленности, коммуникации, сенсорной электроники, экологии и т.д. [1,2]. Поэтому сравнительные исследования их электроактивных, диэлектрических, излучательных свойств, а также выявление взаимосвязи этих свойств со структурными особенностями, технологией приготовления, способами наполнения, методами поляризации являются актуальными [3-6]. Следует отметить, что многие свойства композитных материалов определяются межфазным взаимодействием в системе полимер-наполнитель, и понимание его механизма может позволить модификацию или предсказание их эксплуатационных характеристик [7, 8].

Цель настоящей работы - определение взаимосвязи между диэлектрическими свойствами и межфазным взаимодействием полимер-наполнитель композитов, полученных при различных технологических режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие полимерные пленки толщиной $h < 10 \text{ мкм}$ получались путем термического испарения растворов полистирола (ПС) в о-ксилоле и сополимера винилденфторида с тетрафторэтиленом (Ф2МЭ) в диметилформамиде при температуре 373К на Al подложке. Керамические частицы размером $d \sim 1 \text{ мкм}$ выделялись из порошка ЦТС-19 в среде соответствующего растворителя (о-ксилол и ДМФ) седиментационным способом. Для получения композитных пленок (ПС/ЦТС-19 и Ф2МЭ/ЦТС-19) известный объем керамической суспензии добавлялся к известному объему соответствующего полимерного раствора, а затем смешанный раствор термически испарялся на подложке [9].

Полимерные композиты на основе полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) со следующими объемными содержаниями люминесцирующих бинарных соединений на основе сульфида кадмия и цинка (CdS/ZnS) толщиной 100мкм были получены путем горячего прессования предварительно смешанных порошков и наполнителя с определенным объемным содержанием при температуре плавления полимерной матрицы. Образцы полиэтилена (ПЭ) подвергались γ -облучению источника Co^{60} при различных дозах.

Толщина образцов определялась с помощью толщиномера ИЗВ-2. Тонкие образцы ($h < 10 \mu\text{м}$) подвергались термической обработке при температуре 393К в течение 1 часа. Микрофотографии снимались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-840 и атомно-силовом микроскопе (Nanoscope IIIa, Multimode SPM). ИК-спектры образцов снимались на спектрофотометре Specord 71 JR при комнатной температуре методом отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС). Измерения проводились при углах падения близких к нормальному ($\varphi \approx 100^\circ$) в неполяризованном свете с помощью специального отражательного устройства (Shimadzu, Japan). Содержание кристаллической β -фазы пленок Ф2МЭ определялось отношением полос D_{840}/D_{880} (D_{840} – конформационно чувствительная полоса, D_{880} – конформационно нечувствительная полоса) [10].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ измерялись стандартным способом с помощью моста постоянного тока Е7-8 при постоянной скорости нагреве 1.5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано нами ранее, в случае тонких полимерных композитов процесс агрегации частиц, т.е. образование кластеров, оказывает существенное влияние на морфологию и электретные свойства композитов [11]. СЭМ и АСМ исследованиями было установлено, что структура композитов Ф2МЭ/ЦТС-19 при $\Phi=15\%$ и ПС/ЦТС-19 при $\Phi=10\%$ является, практически, безкластерной структурой. Агрегация частиц является преимущественной при объемном содержании наполнителя $\Phi=30\%$ и $\Phi=20\%$ для Ф2МЭ/ЦТС-19 и ПС/ЦТС-19 композитов, соответственно.

На Рис.1 показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для пленок Ф2МЭ и композитов на их основе. Видно, что в случае Ф2МЭ пленок значение диэлектрической проницаемости мало изменяется до температуры $\sim 373\text{К}$, а затем при $\geq 373\text{К}$ резко увеличивается. Для композитов Ф2МЭ/ЦТС-19 при объемном содержании $\Phi=15\%$ значение диэлектрической проницаемости до 348К не меняется, затем монотонно растет с температурой. А в случае композитов Ф2МЭ/ЦТС-19 при объемном содержании $\Phi=30\%$ при 323К имеется максимум в значении диэлектрической проницаемости, затем при температуре 348К наблюдается монотонный рост. Такой ход зависимости можно объяснить следующим образом: в случае полимерной пленки рост диэлектрической проницаемости около 473К связан с процессами разупорядочения при температуре плавления. При наполнении $\Phi=15\%$ разупорядочение начинается с межфазной границы при относительно низкой температуре. С увеличением объемного содержания доля полимера в композите уменьшается, и это приводит к началу процесса разупорядочения при еще более низкой температуре. Интерес вызывает наблюдаемый рост диэлектрической проницаемости вблизи температуры 323К в случае Ф2МЭ/ЦТС-19 композитов при объемном содержании $\Phi=30\%$. Появление этого пика можно связать с поверхностными дефектами [12]. Действительно, как показывают АСМ исследования морфологии поверхности композитных пленок (Рис.2), при таком объемном содержании наполнителя на поверхности видны следы образования кластеров – выступы части керамических частиц. Эти несовершенства поверхности отвечают за появление низкотемпературного пика в температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

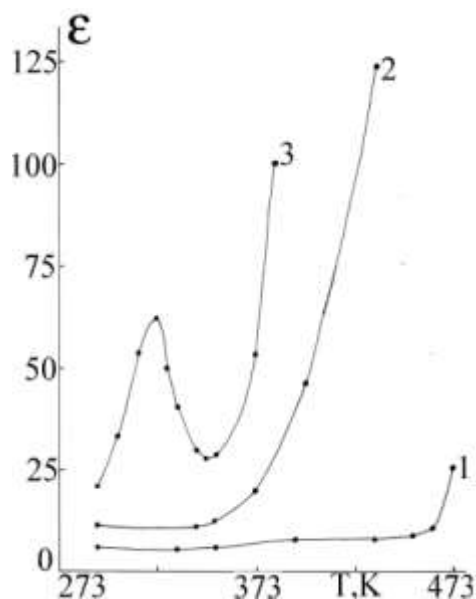


Рис. 1.

Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры Т. 1-Ф2МЭ, 2- Ф2МЭ/ЦТС-19 ($\Phi=15\%$,об), 3- Ф2МЭ/ЦТС-19 ($\Phi=30\%$,об).

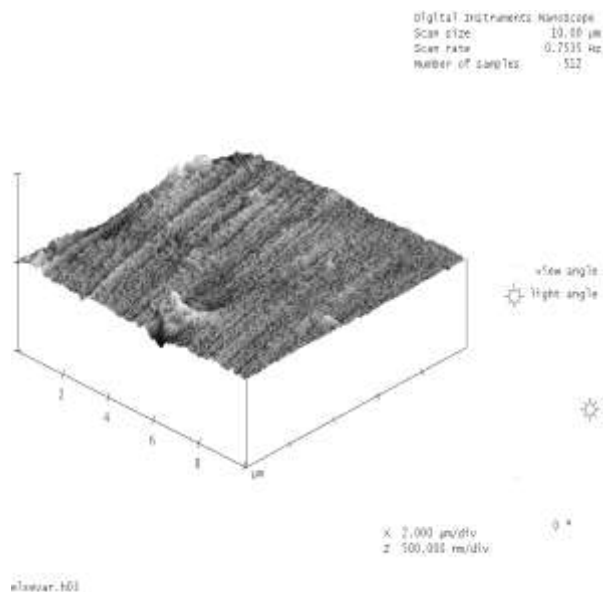


Рис.2.

АСМ микрофотография свободной поверхности композитной пленки Ф2МЭ/ЦТС-19 при объемном содержании наполнителя 30%.

Из Рис.1 также видно, что наполнение керамическими частицами приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости от 6 до 22. На Рис.3 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для пленок ПС и композитов на его основе. Видно, что и в этом случае наполнение приводит к росту диэлектрической проницаемости. В области температуры стеклования из-за перехода ПС в высокоэластичное состояние ϵ увеличивается. Образование кластеров при объемном содержании наполнителя $\Phi=20\%$, как и в случае Ф2МЭ/ЦТС композитов, также приводит к появлению низкотемпературного пика, относительно малой амплитуды. Видимо, существование сегнетоэлектрической фазы в пленках Ф2МЭ увеличивает несовершенство поверхности под влиянием кластеров.

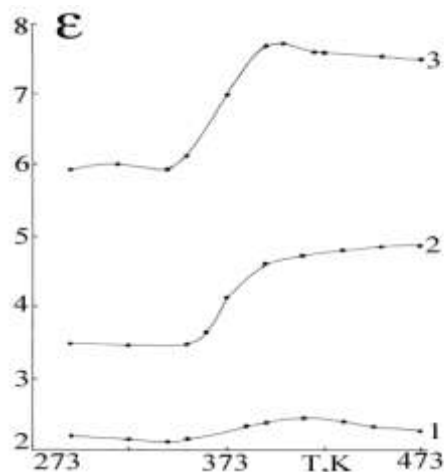


Рис.3.

Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры Т. 1- ПС, 2- ПС/ЦТС-19 ($\Phi=10\%$,об), 3- ПС/ЦТС-19 ($\Phi=20\%$,об).

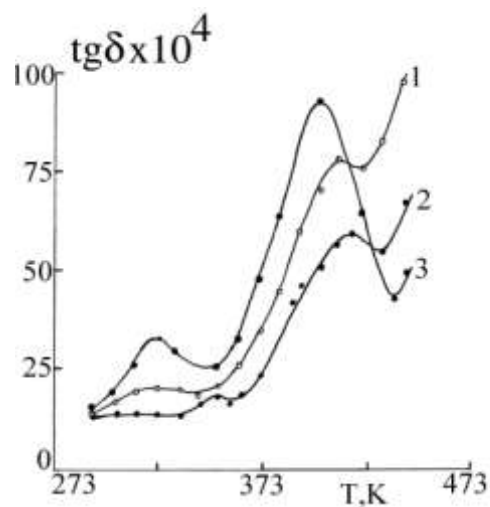


Рис.4.

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры Т. 1- ПС, 2- ПС/ЦТС-19 ($\Phi=10\%$,об),3- ПС/ЦТС-19 ($\Phi=20\%$,об).

По зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для пленок ПС и композитов на его основе (Рис.4) видно, что для всех образцов в области температуры стеклования $\text{tg}\delta$ проходит через максимум, указывающий на релаксационный процесс. Этот релаксационный процесс следует связывать с подвижностью на определенных структурных дефектах. Низкотемпературный пик (323К) в спектре $\text{tg}\delta$ связан релаксацией несовершенной кристаллической структуры на поверхности, а высокотемпературный является результатом релаксации структуры на межфазной границе сегнеточастица-полимер. Если сравнивать температуры максимумов, то видно, что в случае композита ПС/ЦТС-19 при объемном содержании $\Phi=10\%$ температура максимума больше (418К), чем для других случаев. Можно предполагать, что при таком объемном наполнении плотность упаковки структуры больше, чем в случае $\Phi=20\%$ и исходной пленки (температура максимума $\text{tg}\delta$ 403 и 413К, соответственно). Это можно связать с тем, что при наполнении $\Phi=10\%$ формированное безагрегатное состояние, как указано ранее, увеличивая площадь взаимодействия полимерной прослойки с частицей, образует более уплотненную структуру. Отметим, что получение уплотненной структуры сильно будет зависеть от поверхностных энергетических свойств введенной в полимер сегнеточастицы [13], а диэлектрические свойства - от метода внедрения и процесса происхождения кластеризации частиц наполнителя [14, 15].

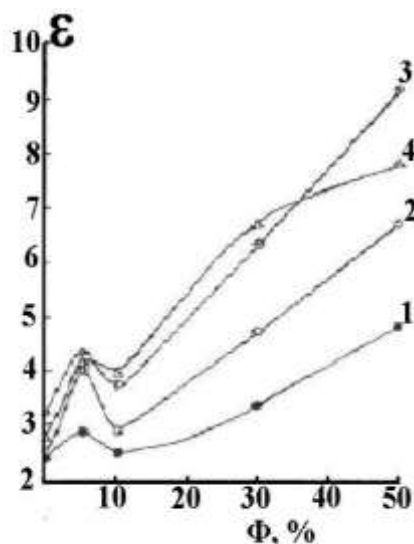


Рис.5.

Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от процентного содержания люминофора Φ , (%) для композита на основе ПЭ: 1 - 0кГр, 2- 100кГр, 3- 200кГр, 4 - 300кГр.

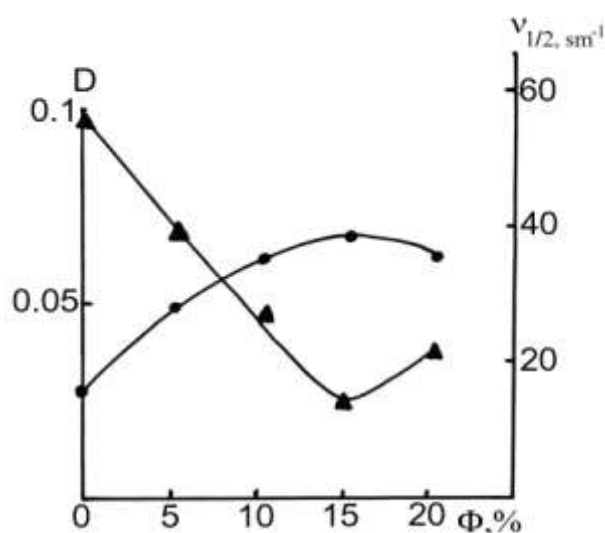


Рис.6.

Зависимость оптического поглощения D и полуширины частоты 840см^{-1} $\nu_{1/2}$ от объемного содержания Φ наполнителя типа ЦТС-19.

На Рис.5 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от объемного содержания люминофора Φ (%) для композита на основе ПЭ, а также его изменение от дозы облучения. Как видно из Рис.5, и в этом случае структурные неоднородности, формировавшиеся около наполнителя, приводят к изменению диэлектрической проницаемости, однако в этом случае эти неоднородности, в основном, находятся в объеме композита. С ростом дозы облучения деструкция, происходящая в межфазной области композита приводит к относительному упорядочиванию полимерных цепей и росту диэлектрической проницаемости [16].

Для выяснения изменения кристалличности при наполнении пленок Ф2МЭ нами были проведены ИК-исследования. На Рис.6 показана зависимость

оптического поглощения D и полуширины полосы 840см^{-1} ($\nu_{1/2}$) от объемного содержания Φ наполнителя. Из графика видно, что обе зависимости имеют экстремальный характер. С увеличением концентрации наполнителя увеличивается суммарная удельная поверхность частиц, что приводит к росту области кристаллизации полимера и при объемном содержании наполнителя до 15% содержание кристаллической β -фазы увеличивается от 0,025 до 0,075. При этом полуширина полосы 840см^{-1} уменьшается от 50 до 15см^{-1} . Видимо наполнители в виде тонких частиц в полимерной матрице ведут себя как центры кристаллизации и рост β -фазы осуществляется в зависимости от процесса кристаллизации на поверхностях частиц. Однако при объемном содержании наполнителя 20% с образованием кластеров уменьшается суммарная удельная поверхность частиц, контактирующая с полимерной фазой. И в результате область кристаллизации полимера уменьшается, что и наблюдается на ИК спектрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в случае наполнения полимеров моодисперсными частицами сегнетокерамики в межфазной области полимера и частицы образует область, состоящая из докристаллизованных слоев полимера. При этом изменяется или кристалличность полимера ($\Phi 2\text{МЭ}$) и плотность упаковки (ПС) в случае тонких полимерных пленок ($h < 10\text{мкм}$), или же структура объемных неоднородностей в случае толстых композитных пленок ($h < 100\text{мкм}$) с люминофорными добавками, эти изменения отражаются на диэлектрических свойствах. Поверхностные нарушения тонких пленок, образованные агрегацией сегнеточастиц, с увеличением объемного содержания наполнителя приводят к появлению низкотемпературных пиков в температурной зависимости диэлектрических параметров.

1. M. Goel, *Current Science*, **85** (2003) 443.
2. A.M. Magerramov, M.K. Kerimov, E.M. Namidov, *IV Earth and Environmental Sciences*, **41** (2004) 205.
3. В.В. Чмырева, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко, *III Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2004»*, МГУ, Москва, 1 (2004) 408.
4. И.А. Малышкина, Н.Д. Гаврилова, *Высокомолекулярные соединения*, **43** (2001) 869.
5. Y.T. Or, V. Ploss, F.G. Smit, *Integrated Ferroelectrics*, **47** (2002) 19.
6. И.В. Платонова, С.Н. Горшков, С.А. Тараскин и др., *Наукоемкие технологии*, **5** (2004) 9.
7. М.К. Керимов, А.М. Магеррамов, Е.Г. Гаджиева, М.А. Нуриев, *Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 100-летию академика Ю.Г. Мамедалиева*, сентябрь 27-30, (2005) 144.
8. И.Ф. Образцов, Ю.Г. Яковский, В.Э. Згаевский, *Доклады Академии Наук*, **371** (2000) 1517.
9. Э.М. Гамидов, А.М. Магеррамов, С.А. Оруджова, М.А. Нуриев, И.А. Велиев, *Доклады Международной конференции «Физико-Химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)»*, Кемерово, КГУ, **1** (2004) 513.
10. Э.М. Гамидов, А.М. Магеррамов, Н.Н. Гаджиева, М.А. Нуриев, *Поверхность*, **7** (2005) 83.
11. E.M. Namidov, M.K. Kerimov, A.M. Magerramov, N.N. Gadzjieva, *Fizika, Baku*, **10** №3 (2004) 79.
12. В.В. Кочервинский, *Высокомолекулярные соединения*, **47** (2005) 542.

13. Э.М.Гамидов, А.М.Магеррамов, М.А.Нуриев, С.А.Оруджова, З.Э.Арабзаде, *Электронная обработка материалов*, **5** (2006) 80.
14. С.К.Сiang, L.P.Sunq, R.Popielarz, *Mat. Res. Soc. Sump. Proc.*, **682 E** (2001) 527.
15. С.К.Сiang, R.Popielarz, L.P.Sunq, *Mat. Res. Soc. Sump. Proc.*, **682 E** (2001) 691.
16. Д.Н.Садовничий, А.П.Тютнев, Ю.М.Милехин, С.А.Хатипов, *Химия высоких энергий*, **37** (2003) 436.

DOLDURUCU KRİSTALLİK POLİMER ƏSASLI KOMPOZİTLƏRİN DİELEKTRİK XASSƏLƏRİNİN MÜQAYİSƏLİ TƏDQIQI

A.M.MƏHƏRRƏMOV, Y.Q.HACIYEVA, E.M.HƏMİDOV, M.A.NURIYEV

Doldurulmuş polimerlərin nazik ($h < 10 \mu\text{m}$) və qalın ($h < 100 \mu\text{m}$) nümunələrinin dielektrik xassələrinə quruluş qeyri-bircinsliklərinin təsiri müqayisəli tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimerə daxil edilən doldurucunun sərhədyanı oblastında yaranan struktur formaları dielektrik xassələrinə böyük təsir göstərir. Göstərilmişdir ki, nazik nümunələrdə piezodoldurucuların həcm faizi artdıqca aqreqasiya nəticəsində formalaşan səthi defektlər dielektrik parametrlərin temperatur asılılığında kiçik temperaturu piklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Qalın nümunələrdə həcmi defektlər dielektrik parametrlərin doza asılılığında həlledici rol oynayır.

COMPARATIVE INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITIES OF CRYSTALLINE POLYMERS WITH FILLERS

A.M.MAGERRAMOV, Y.G.GADJIEVA, E.M.HAMIDOV, M.A.NURIEV

The results of comparative studies of influence on the structural inhomogeneities of dielectric parameters of thin ($h < 10 \mu\text{m}$) and thick ($h < 100 \mu\text{m}$) filled polymers has been presented. The structural formations on near-boundary oblast of filler entered into polymer impact significantly on dielectric properties has been established. It has been revealed that the surface inhomogeneities of thin polymer films formed by the aggregation of ferroparticles taking place with the growth of filler's volume content lead to arising of low temperature picks at temperature dependences of dielectric parameters. For thick films the volume inhomogeneities have been the determining factors in dose dependences of dielectric parameters.

Редактор: А.Гарибов